

(19) BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

(2) Offenlegungsschrift  
(11) DE 32 10 775 A1

(51) Int. Cl. 3:  
**C 07 F 9/38**  
C 08 F 220/54  
C 08 F 230/02

(21) Aktenzeichen: P 32 10 775.7  
(22) Anmeldetag: 24. 3. 82  
(43) Offenlegungstag: 29. 9. 83

(71) Anmelder:  
Hoechst AG, 6230 Frankfurt, DE

(72) Erfinder:  
Finke, Manfred, Dr., 6233 Kelkheim, DE; Rupp,  
Walter, Dr., 6240 Königstein, DE

(54) 2-Acrylamido-2-methyl-propanphosphonsäure und ihre Salze, Verfahren zu deren Herstellung und ihre Verwendung zur Herstellung von Copolymeren

2-Acrylamido-2-methyl-propansäurephosphonsäure. Diese Verbindung wird hergestellt durch Umsetzung von 2-Methylprop-1-en-phosphonsäure oder 2-Methylprop-2-en-1-phosphonsäure mit Acrylnitril in Gegenwart einer äquimolaren Menge einer starken Säure. Die Verbindung eignet sich als solche oder in Form ihrer Salze als Comonomer zur Herstellung von Copolymerisaten mit verbesserten Eigenschaften.

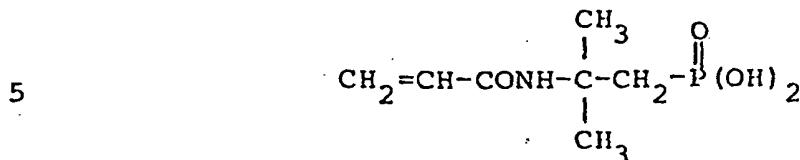
(32 10 775)

DE 32 10 775 A1

DE 32 10 775 A1

~~-A-~~PATENTANSPRÜCHE:

1. 2-Acrylamido-2-methyl-propanphosphonsäure der Formel



und ihre Salze.

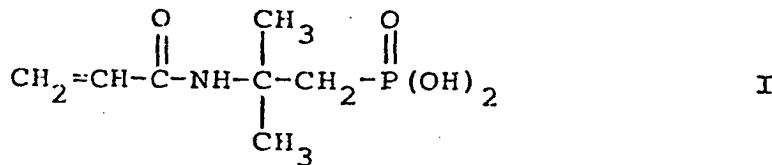
10 2. Verfahren zur Herstellung der 2-Acrylamido-2-methylpropanphosphonsäure, dadurch gekennzeichnet, daß man 2-Methylprop-1-en-1-phosphonsäure oder 2-Methylprop-2-en-1-phosphonsäure oder Gemische dieser Säuren mit Acrylnitril in Gegenwart einer mindestens äquimolaren 15 Menge einer starken Säure umsetzt.

3. Verwendung von 2-Acrylamido-2-methyl-propanphosphonsäure und deren Salze als Comonomere in Copolymerisaten.

2-Acrylamido-2-methyl-propanphosphonsäure und ihre Salze,  
Verfahren zu deren Herstellung und ihre Verwendung zur  
Herstellung von Copolymeren

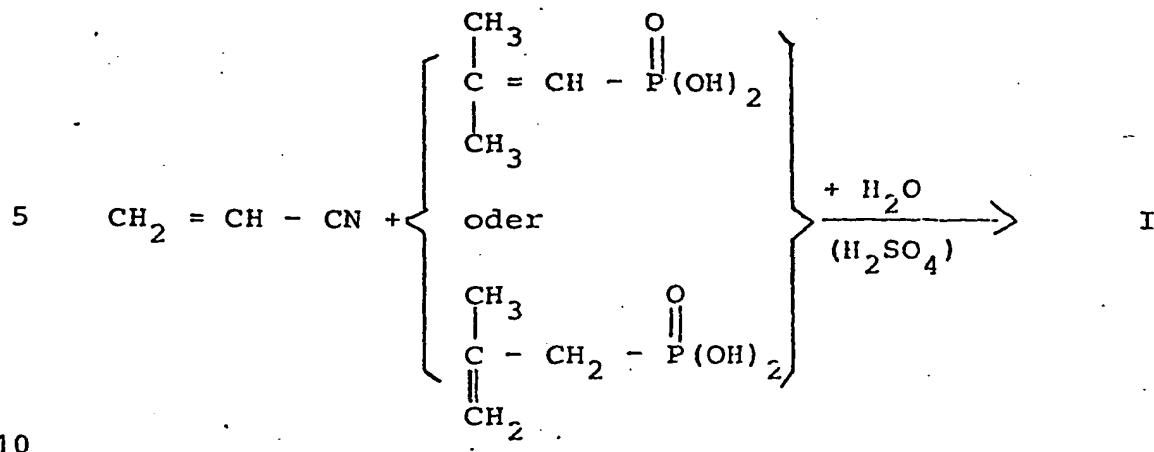
Acrylamidoalkan-Sulfonsäuren und -Phosphonsäuren sind bereits bekannt (EP-PS 10 335). Da Interesse an ähnlichen polymerisierbaren Phosphonsäuren mit entsprechenden bzw. erweiterten anwendungstechnischen Eigenschaften, insbesondere einer erhöhten Hydrolysestabilität der Amidbindung besteht, wurde die 2-Acrylamido-2-methylpropanphosphonsäure hergestellt, die noch nicht bekannt war.

Gegenstand der Erfindung sind 2-Acrylamido-2-methyl-propanphosphonsäure der Formel



und deren Salze.

Die 2-Acrylamido-2-methyl-propanphosphonsäure lässt sich nach dem Prinzip der "Ritter-Reaktion" aus Acrylnitril und 2-Methylprop-1-en-1-phosphonsäure oder der isomeren 2-Methylprop-2-en-1-phosphonsäure wie auch aus Gemischen der beiden Phosphonsäuren in Gegenwart starker Säuren wie z.B.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ , HF nach folgendem Reaktionsschema herstellen:

3  
- 2 -

Die dabei verwendeten 2-Methyl-prop-1-en bzw. 2-Methyl-prop-2-en-1-phosphonsäuren lassen sich durch Hydrolyse der entsprechenden Phosphorsäuredichloride bequem herstellen. Diese 2-Methyl-propen-1-phosphorsäuredichloride sind bereits ausführlich in der Literatur beschrieben (U.S. Patent 2 471 472; L. Maier, Phosphorus 5, 223 (1975)).

20 Die Umsetzung der 2-Methylprop-1-en-1-phosphorsäure mit Acrylnitril erfolgt ohne zusätzliches Lösungsmittel ggfs. aber im Überschuß der dabei zuzusetzenden Säure als Lösungsmittel bei Temperaturen von +10°C bis +60°C, vorzugsweise bei ca. 40°C. Die Reaktionszeit beträgt 1 h  
 25 bis mehrere Tage, vorzugsweise 24 - 72 Stunden. Die Reaktion erfolgt in Gegenwart starker Säuren, vorzugsweise konzentrierter Schwefelsäure oder sulfonsäuregruppenhaltiger Ionenaustauscher. Die Säuren werden in mindestens äquimolarer Menge zu den Ausgangsverbindungen  
 30 eingesetzt.

Die Salze der Phosphonsäure I werden nach üblichen Verfahren z.B. durch Umsetzung mit äquivalenten Mengen eines Metallhydroxids oder Carbonats als wässriger oder alkoholischer Lösung hergestellt.

Als Metallhydroxide kommen Alkali-, Erdalkali-, Zink-, Aluminium- oder Eisenhydroxide, insbesondere Natrium- und Kaliumhydroxid oder auch gegebenenfalls durch ( $C_1-C_4$ )-Alkyl substituierte Ammoniumhydroxide, insbesondere Ammoniumhydroxid in Frage.

Als erfindungsgemäße Salze der Verbindungen I sind beispielsweise folgende zu nennen:

Mononatriumsalz, Monokaliumsalz, Monolithiumsalz, Monoammoniumsalz, Magnesiumsalz, Calciumsalz, Bariumsalz, Aluminiumsalz, Zinksalz, Eisensalz, Dinatriumsalz, Dikaliumsalz.

Die Verbindung der Formel I und ihre Salze besitzen wertvolle Eigenschaften als Monomere zur Herstellung von Copolymeren. So weisen Copolymeren aus 2-Acrylamido-2-methylpropanphosphonsäure mit Acrylnitril eine verminderte Entflammbarkeit auf. Copolymeren mit Acrylamid können als

Färbereihilfsmittel und Copolymeren mit Acrylsäure als Scale-Inhibitoren verwendet werden.

Beispiel 1:

5

1041 g (5 mol)  $\text{PCl}_5$  werden in 2,5 l wasserfreiem Toluol suspendiert und bei 10 - 15°C 281 g (5 mol) Isobuten eingeleitet. Man röhrt 30 min. bei 15°C nach und leitet anschließend bei 10 - 15°C so lange  $\text{SO}_2$  ein, bis eine

10 klare Lösung entstanden ist.

Toluol und  $\text{SOCl}_2$  werden abdestilliert. Zur Abspaltung des Chlorwasserstoffs wird der Rückstand 8 h unter Zusatz von 3 g Triphenylphosphoran bei 270 mbar auf 180°C

15 erhitzt.

Die Destillation liefert 550 g eines Gemisches der isomeren 2-Methyl-propen-phosphonsäuredichlorid.

$K_{p,16\text{mbar}} = 90 - 93^\circ\text{C}$ . Ausbeute: 64 %.

20

173 g (1 mol) 2-Methylpropen-phosphonsäuredichlorid werden bei 20°C in 200 ml Wasser getropft. Anschließend wird im Vakuum eingedampft und mit Toluol im Vakuum azeotrop entwässert. Das Toluol wird unter verminderter

25 Druck abdestilliert und die verbleibende freie Phosphonsäure mit 53.5 g (1 mol) Acrylnitril vermischt. Zu dieser Mischung werden bei 25 - 30°C 104 g (1 mol) 96 %ige Schwefelsäure zugetropft. Nach 24 h wird die Reaktionsmischung mit 100 g Eis versetzt und die Schwefelsäure

30 mit 80 g NaOH in 200 ml Wasser neutralisiert. Man dampft im Vakuum bis zur Trockene ein, extrahiert den Salzrückstand mit iso-Butanol, engt ein und fällt die Phosphonsäure I mit Aceton aus.

Ausbeute: 87 g (42 % der Theorie)

35 Fp.: 148 - 150°C.

Beispiel 2:

In einem Reaktionsgefäß (Volumen: 2 Ltr.) mit Rührer, Rückflußkühler, Gaseinleitungsrohr und elektrisch

5 beheiztem Wasserbad werden 500 ml entionisiertes Wasser vorgelegt unter Röhren und Einleiten von Stickstoff und 70 g Acrylamid und 10 g 2-Acrylamido-2-methylpropan-phosphonsäure aufgelöst.

10 Es werden noch 5 ml Isopropanol zugegeben und dann die Temperatur im Kolben auf 70°C gebracht. Nun wird eine Lösung von 0.25 g Ammoniumperoxodisulfat in 10 ml Wasser im Verlauf von 10 min. zugetropft, wobei die Temperatur des Reaktionsgemisches auf 78°C ansteigt.

15 Nach Absinken der Temperatur wird noch 2 Stunden bei 80°C Badtemperatur nachgerührt. Man erhält eine klare viskose Lösung mit pH 2.1 und einer Brookfield-Viskosität von 14 383 cp.

Ein Gewebe bestehend aus 50 % Polyester und 50 % Baumwolle wird auf einem Foulard mit einer Flottenaufnahme von 60 % mit einer Flotte bestehend aus

20

15 g Farbstoff C.I. Disperse Red 90

15 g Farbstoff C.I. Vat Red 51

25 10 g der gemäß obiger Vorschrift hergestellten Polymerlösung

460 g Wasser

imprägniert und auf einem Spannrahmen getrocknet. Man erhält eine Imprägnierung von höchster Übereinstimmung der Farbtiefe auf der Ober- und Unterseite des Gewebes.

30

Beispiel 3:

35 Ein Copolymerisat aus 50 Gew.-Teilen 2-Acrylamido-2-methylpropanphosphonsäure und 50 Gew.-Teilen Acrylsäure

- 8 -

wurde durch radikalisch initiierte Lösungspolymerisation  
in einem Wasser/Isopropanol-Gemisch bei 85°C hergestellt.

Das resultierende Copolymerisat mit einem k-Wert von 23  
5 (nach Fikentscher) wurde gemäß NACE-Standard TM-03-74  
(NACE = National Association of Corrosion Engineers  
1440 South Creek, Houston, TX) als Scale Inhibitor zur  
Verhinderung von Calciumsulfat- und Calciumcarbonat-  
Ausfällungen in wässrigen Lösungen geprüft.

10

Bei Zusatz von 10 ppm Polymer gemäß Testanordnung wurde  
ein handelsübliches Produkt der Bezeichnung <sup>®</sup>ACRYLON A  
002 der Firma PROTEX gegen ein erfindungsgemäßes Copoly-  
merisat oben genannter Zusammensetzung geprüft.

15

	Copolymer aus I + Acrylsäure	<sup>®</sup> Acrylon A 002
20	Ca-sulfat Retentionswert Ca-Carbonat Retentionswert	5120 mg/l 3819 mg/l
		3833 mg/l 2965 mg/l

3/7/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

003782144

WPI Acc No: 1983-778371/198340

**2-Acrylamido-2-methyl-propane-phosphonic acid - copolymers are dyeing assistants and scale inhibitors or impart flame-resistance**

Patent Assignee: HOECHST AG (FARH )

Inventor: FINKE M; RUPP W

Number of Countries: 013 Number of Patents: 007

## Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 89654	A	19830928	EP 83102735	A	19830319	198340 B
DE 3210775	A	19830929				198340
JP 58172396	A	19831011				198346
NO 8301043	A	19831017				198348
EP 89654	B	19851121				198547
DE 3361263	G	19860102				198602
CA 1214183	A	19861118				198651

Priority Applications (No Type Date): DE 3210775 A 19820324

Cited Patents: 2.Jnl.Ref; DE 2052568; DE 2217746; EP 10335; No-SR.Pub; US 3763108

## Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	--------	----------	--------------

EP 89654 A E 10

Designated States (Regional): AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

EP 89654 B G

Designated States (Regional): AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

## Abstract (Basic): EP 89654 A

2-Acrylamido-2-methyl propanephosphonic acid  
 $\text{CH}_2=\text{CHCONHC(Me)}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{=O})(\text{OH})_2$  (I), its salts, its prepn. by a Ritter reaction between 2-methylprop-1-en-1-phosphonic acid  
 $(\text{Me})_2\text{C}=\text{CH}_2\text{P}(\text{=O})(\text{OH})_2$  and/or 2-methylpropen-2-en-1-phosphonic acid  
 $\text{MeC}(\text{=CH}_2)\text{CH}_2\text{P}(\text{=O})(\text{OH})_2$  and acrylonitrile  $\text{CH}_2=\text{CHCN}$  in presence of an at least equimolar amount of a strong acid, and its use, or of its salts, as comonomers, are claimed.

Intermediate is prep'd. by hydrolysis of corresp. phosphonic acid dichloride. Ritter reaction is pref. carried out initially at room temp., then rising to 60-70 deg.C. towards end of reaction; reaction time is pref. 12-24 hours. Strong acid is pref.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , contg. necessary equiv. of  $\text{H}_2\text{O}$ .

Acrylonitrile copolymers with (I) have reduced inflammability. Copolymers of (I) with acrylamide can be used as dyeing assistants, and copolymers with acrylic acid can be used as scale inhibitors.

0/0

Derwent Class: A14; A60; E11; F06

International Patent Class (Additional): C07F-009/38; C08F-030/02;  
C08F-220/54; C08F-230/02

?